

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2003119216  
PUBLICATION DATE : 23-04-03

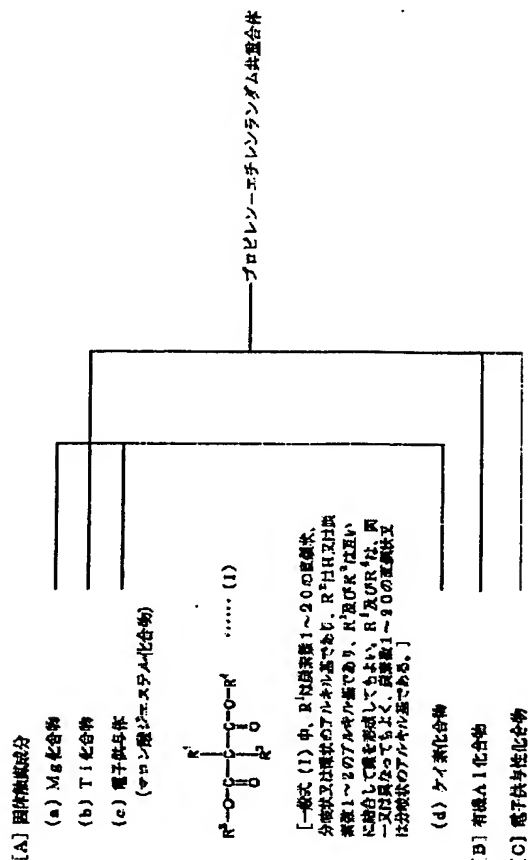
APPLICATION DATE : 15-10-01  
APPLICATION NUMBER : 2001316720

APPLICANT : IDEMITSU PETROCHEM CO LTD;

INVENTOR : SADASHIMA TAKANORI;

INT.CL. : C08F 4/658 C08F210/16

TITLE : PROPYLENE/ETHYLENE RANDOM COPOLYMER AND ITS PRODUCTION PROCESS



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a propylene ethylene random copolymer having a high ethylene content and containing little low-molecular-weight amorphous component, and its efficient production process.

SOLUTION: The propylene/ethylene random copolymer having a high ethylene content and a low content of a component soluble at 0°C is obtained by polymerizing monomers in the presence of a catalyst consisting of [A] a solid catalyst component obtained by reacting (a) a magnesium compound, (b) a titanium compound, (c) a specified malonic diester and, if necessary, (d) a silicon compound and [B] an organoaluminum compound, or a catalyst consisting of [A], [B], and [C] an electron-donating compound.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-119216  
(P2003-119216A)

(43) 公開日 平成15年4月23日 (2003.4.23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ページ数 (参考)

C 0 8 F 4/658  
210/16

C 0 8 F 4/658  
210/16

4 J 0 2 8  
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2001-316720(P2001-316720)

(22) 出願日 平成13年10月15日 (2001. 10. 15)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 藪ノ内 伸浩

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 貞嶋 孝典

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100086759

弁理士 渡辺 喜平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プロピレン-エチレンランダム共重合体及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 エチレンの含有量が高く低分子量非晶成分が少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体及びその効率的な製造方法を提供する。

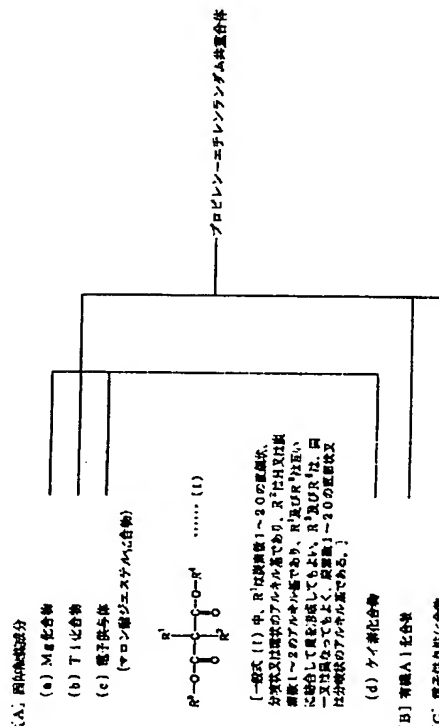
【解決手段】 下記成分 [A]、[B] 又は下記成分

[A]、[B]、[C] とからなる触媒を用いて重合し、エチレン含有量が高く、0℃可溶成分量が低いプロピレン-エチレンランダム共重合体を得る。

[A] (a) マグネシウム化合物、(b) チタン化合物、(c) 特定のマロン酸ジエステル、必要に応じて (d) ケイ素化合物を反応させて得られる固体触媒成分

[B] 有機アルミニウム化合物

[C] 電子供与性化合物



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分〔A〕、〔B〕又は下記成分〔A〕、〔B〕、〔C〕とからなる触媒を用いて重合することを特徴とするプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

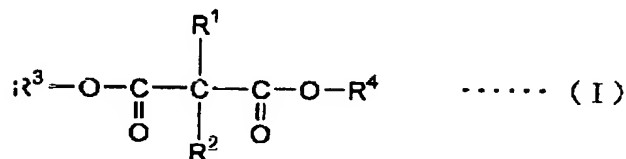
〔A〕下記化合物（a）、（b）、（c）又は下記化合物（a）、（b）、（c）、（d）を反応させて得られる固体触媒成分

（a）マグネシウム化合物

（b）チタン化合物

（c）一般式（I）で表される電子供与体

【化1】



〔一般式（I）中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>はH又は炭素数1～2のアルキル基であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して環を形成してもよく、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なってもよく、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。〕

（d）ケイ素化合物

〔B〕有機アルミニウム化合物

〔C〕電子供与性化合物

【請求項2】 前記触媒が、前記成分〔A〕、〔B〕、〔C〕の存在下α-オレフィン類を接触させて得られる、予備重合量0.1～100重量%である予備重合触媒であることを特徴とする請求項1記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【請求項3】 前記成分〔A〕が、前記化合物（b）の存在下で、前記化合物（a）及び（c）、又は前記化合物（a）、（c）及び（d）を、120～150℃で接触させた後、100～150℃にて不活性溶媒により洗浄して得られる固体触媒成分であることを特徴とする請求項1又は2に記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【請求項4】 前記マグネシウム化合物（a）が、金属マグネシウム、アルコール、及び前記金属マグネシウム1モルに対して0.0001グラム原子以上のハロゲン及び／又はハロゲン含有化合物を反応させて得られるアルコキシ基含有マグネシウム化合物であることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【請求項5】 前記一般式（I）において、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>はHであり、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して環を形成しないことを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記

載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【請求項6】 前記電子供与体が、n-ブチルマロン酸ジエチルであることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか一項に記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法により得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体。

【請求項8】 エチレン含有量が0.1重量%以上4重量%以下で、0℃可溶成分量が1.0重量%以下である請求項7に記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体。

【請求項9】 エチレン含有量が4重量%より多く5重量%以下で、0℃可溶成分量が1.0重量%より多く2.0重量%以下である請求項7に記載のプロピレン-エチレンランダム共重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低分子量非晶成分の少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来からプロピレンとエチレンとをランダム共重合することにより得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体は、プロピレンの単独重合体に比べ耐衝撃性、透明性に優れ、さらに、比較的低融点となるためにヒートシール性が優れるなどの特徴を有しており、各種フィルムを使用する包装材料の分野等で幅広く利用されている。

【0003】ところが、従来技術によるプロピレン-エチレンランダム共重合体は、その品質面で十分満足すべきものとはいえず、いまだ用途によってはその使用が制限されている。このため、例えば、耐衝撃性、ヒートシール性をより向上させる手段として、プロピレン-エチレンランダム共重合体中のエチレン含有量を高くする方法が知られている。

【0004】しかし、エチレン含有量を高くすると、耐衝撃性、ヒートシール性が改良される反面、低分子量非晶成分の副生量が増加し、フィルムのべたつき性が増加し、ブロッキング現象を引き起こすため商品価値を損ねるという課題があった。また、低分子量非晶成分は低温ヒートシール性、耐衝撃性の阻害因子となり得る。また、プロピレン-エチレンランダム共重合体の製造においても、プロピレンを媒体としたスラリー重合により製造する際には、共重合体粒子同士の付着、重合系の粘度の増加により生産性が低下するばかりか、生産上の重大なトラブルとなるという課題があった。

【0005】さらに、ポリプロピレン、及びプロピレン系共重合体は一般にハロゲン化チタン化合物、有機アル

ミニウム化合物よりなる触媒を用いて製造されるが、これら触媒残さが重合体中に多量に存在した場合は、成形品の色調が黄色となる外観不良の課題が生じる。特に重合体中に多量の塩素原子が残存している場合にはフィルムに成形する場合のロール汚れや目やに現象を生じ、フィルムの外観上の品質を損なうという課題があった。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の事情に鑑みなされたものであり、エチレンの含有量が高く低分子量非晶成分が少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体及びその効率的な製造方法の提供を目的とする。

【0007】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、電子供与体としての特定のマロン酸ジエステルを反応させて得られる固体触媒成分を用いることにより、前記の課題が解決できることを見出し、本発明を完成させた。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、下記成分[A]、[B]又は下記成分[A]、[B]、[C]とからなる触媒を用いて重合することを特徴とするプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法が提供される。

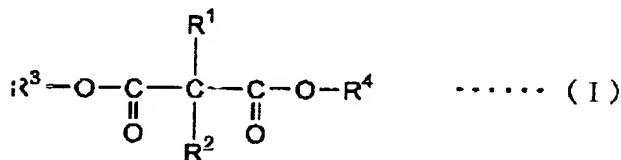
[A] 下記化合物(a)、(b)、(c)又は下記化合物(a)、(b)、(c)、(d)を反応させて得られる固体触媒成分

(a) マグネシウム化合物

(b) チタン化合物

(c) 一般式(I)で表される電子供与体

【化2】



【一般式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>はH又は炭素数1～2のアルキル基であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して環を形成してもよく、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なってもよく、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。】

(d) ケイ素化合物

[B] 有機アルミニウム化合物

[C] 電子供与性化合物

一般式(I)で表される電子供与体を用いることにより、べたつき成分の少ない共重合体を高活性で得ることができる。また、触媒が成分[A]、[B]、[C]の存在下α-オレフィンを接触させて得られる、予備重合量が0.1～100重量%である予備重合触媒であるこ

とが好ましい。このような予備重合触媒を用いることにより、粒子形状に優れ、粒径分布が均一な共重合体を製造することができる。

【0009】また、[A]成分が、化合物(b)の存在下で、化合物(a)及び(c)、又は(a)、(c)及び(d)を、120～150℃で接触させた後、100～150℃にて不活性溶媒により洗浄して得られる固体触媒成分であることが好ましい。このように生成した固体触媒成分[A]を用いることにより、低分子量非晶成分の副生量が少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体を製造することができる。

【0010】また、マグネシウム化合物(a)が、金属マグネシウム、アルコール、及び金属マグネシウム1モルに対して0.0001グラム原子以上のハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物を反応させて得られるアルコキシ基含有マグネシウム化合物であることが好ましい。アルコキシ基含有マグネシウム化合物を用いることにより、粒子形状に優れ、粒径分布が均一な共重合体を製造することができる。

【0011】また、一般式(I)において、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>はHであり、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は互いに結合して環を形成しないことが好ましい。このような電子供与体を用いることにより、低分子量非晶成分の副生量が少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体を効率よく製造することができる。

【0012】また、電子供与体(c)が、n-ブチルマロン酸ジエチルであることが好ましい。n-ブチルマロン酸ジエチルを用いることにより、よりべたつきの少ない共重合体を製造することができる。

【0013】本発明のさらに別の態様によれば、上記のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法により得られるプロピレン-エチレンランダム共重合体が提供される。このような製造方法によれば、低温ヒートシール性、耐衝撃性に優れたプロピレン-エチレンランダム共重合体を得ることができる。

【0014】また、上記プロピレン-エチレンランダム共重合体において、エチレン含有量が0.1重量%以上4重量%以下で、0℃可溶成分量が1.0重量%以下であることが好ましく、エチレン含有量が4重量%より多く5重量%以下で、0℃可溶成分量が1.0重量%より多く2.0重量%以下であることも好ましい。0℃可溶成分量は、非結晶性成分量の指標である。0℃可溶成分量は、ポリマーの力学的特性への寄与はなく、むしろ阻害要因となる。また、ポリマー表面のべたつきの原因ともなる。このため、この成分は少ないほどよい。

#### 【0015】

【発明の実施の形態】以下に、各触媒成分、調製方法、重合方法等について説明する。

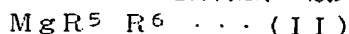
#### 1. 各触媒成分

# [A] 固体触媒成分

固体触媒成分は、チタン、マグネシウム及び電子供与体を含むものであり、以下の(a)マグネシウム化合物、(b)チタン化合物、(c)電子供与体及び、必要に応じて、(d)ケイ素化合物から形成されるものである。

## (a) マグネシウム化合物

マグネシウム化合物は、一般式(II)



で表されるマグネシウム化合物を用いることができる。

【0016】上記の一般式(II)において、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、炭化水素基、 $\text{OR}^7$ 基( $\text{R}^7$ は炭化水素基)、又はハロゲン原子を示す。より詳しくは、炭化水素基として、炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等を、 $\text{OR}^7$ 基としては、 $\text{R}^7$ が炭素数1~12個のアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基等のものを、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等を示す。また、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は、同一でも異なってもよい。

【0017】上記の一般式(II)で示されるマグネシウム化合物の具体例としては、ジメチルマグネシウム、ジエチルマグネシウム、ジイソプロピルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム等のアルキルマグネシウム、アリールマグネシウム；ジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム、ジヘキシロキシマグネシウム、ジオクトキシマグネシウム、ジフェノキシマグネシウム、ジシクロヘキシロキシマグネシウム等のアルコキシマグネシウム、アリロキシマグネシウム；エチルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムクロリド、ヘキシルマグネシウムクロリド、イソプロピルマグネシウムクロリド、イソブチルマグネシウムクロリド、 $\alpha$ -ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムブロミド、ベンジルマグネシウムクロリド、エチルマグネシウムブロミド、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムクロリド、ブチルマグネシウムイオダイド等のアルキルマグネシウムハライド、アリールマグネシウムハライド；ブトキシマグネシウムクロリド、シクロヘキシロキシマグネシウムクロリド、フェノキシマグネシウムクロリド、エトキシマグネシウムブロミド、ブトキシマグネシウムブロミド、エトキシマグネシウムイオダイド等のアルコキシマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウムハライド；塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウム等を挙げることができる。

【0018】また、これらのマグネシウム化合物は単独でも良いし、シリカ、アルミナ、ポリスチレン等の支持体に担持して用いてもよい、さらに2種以上組み合わせ

て用いてもよい。さらにはハロゲン等との混合物として用いてもよい。

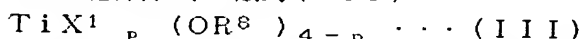
【0019】マグネシウム化合物のうち、特に、塩化マグネシウムや、上記一般式(II)において、 $\text{R}^5$ 及び/又は $\text{R}^6$ が、 $\text{OR}^7$ 基であるアルコキシ基含有マグネシウム化合物が好ましい。このようなアルコキシ基含有マグネシウム化合物は、触媒の重合活性などの面から、金属マグネシウム、アルコール、及びマグネシウム1モルに対し0.0001グラム原子以上の量のハロゲン原子を含むハロゲン及び/又はハロゲン含有化合物を反応させて得ることが好ましい。

【0020】アルコールの種類は特に限定されるものではないが、炭素数1~6の低級アルコールを用いることが好ましい。特にエタノールを用いると、触媒性能の発現を著しく向上させる固体生成物が得られるので好ましい。アルコールの純度及び含水量も限られないが、含水量の多いアルコールを用いると金属マグネシウムの表面に水酸化マグネシウムが生成されるので、含水量が1%以下、特に2,000ppm以下のアルコールを用いることが好ましい。さらに、より良好なモルフォロジーを得るためには、水分が少なければ少ないほど好ましく、一般的には200ppm以下が望ましい。

【0021】ハロゲンは、塩素、臭素又はヨウ素、特にヨウ素が好適に使用される。また、ハロゲン含有化合物のハロゲン原子は、塩素、臭素又はヨウ素が好ましい。また、ハロゲン含有化合物の中ではハロゲン含有金属化合物が特に好ましい。ハロゲン含有化合物として、具体的には、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{MgI}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OEt})\text{Cl}$ 、 $\text{Mg}(\text{OEt})\text{I}$ 、 $\text{MgBr}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KBr}$ 等を好適に使用できる。これらの中では、特に $\text{MgCl}_2$ が好ましい。これらの状態、形状、粒度等は特に限定されず、任意のものでよく、例えばアルコール系溶媒(例えば、エタノール)中の溶液で用いることができる。

## 【0022】(b) チタン化合物

チタン化合物は、一般式(III)



で表されるチタン化合物を用いることができる。

【0023】上記の一般式(III)において、 $\text{X}^1$ はハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。 $\text{R}^8$ は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましくは炭素数1~10個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基などが好ましく、さらに、直鎖又は分岐鎖のアルキル基が特に好ましい。 $-\text{OR}^8$ が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なっ

てもよい。R<sup>3</sup> の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。pは0～4の整数を示す。

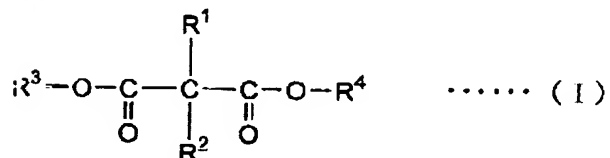
【0024】上記の一般式(III)で示されるチタン化合物の具体例としては、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラシクロヘキシロキシチタン、テトラフェノキシチタン等のテトラアルコキシチタン；四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン等のテトラハロゲン化チタン；メトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリクロリド、プロポキシチタントリクロリド、n-ブトキシチタントリクロリド、エトキシチタントリブロミド等のトリハロゲン化アルコキシチタン；ジメトキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジクロリド、ジイソプロポキシチタンジクロリド、ジ-n-プロポキシチタンジクロリド、ジエトキシチタンジブロミド等のジハロゲン化ジアルコキシチタン；トリメトキシチタンクロリド、トリエトキシチタンクロリド、トリイソプロポキシチタンクロリド、トリ-n-プロポキシチタンクロリド、トリ-n-ブトキシチタンクロリド等のモノハロゲン化トリアルコキシチタンなどを挙げることができる。これらの中で、高ハロゲン含有チタン化合物、特に四塩化チタンが好ましい。これらのチタン化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0025】(c) 電子供与体

電子供与体としては、一般式(I)で表されるマロン酸ジエステルが用いられる。

【0026】

【化3】



【0027】[一般式(I)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>はH又は炭素数1～2のアルキル基であり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに結合して環を形成してもよく、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なってもよく、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。]

R<sup>1</sup>は、炭素数1～20の直鎖状又は分岐状のアルキル基が好ましく、炭素数1～8のものがより好ましく、n

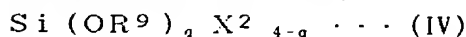
ーブチル基が特に好ましい。R<sup>2</sup>は、Hが好ましい。R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は、環を形成しないことが好ましい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、炭素数2～8のものが好ましく、エチル基がより好ましい。

【0028】上記化合物の具体的としては、シクロペンタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロプロパン-1, 1-ジカルボン酸、ジメチルマロン酸、ジエチルマロン酸、メチルイソプロピルマロン酸、メチルイソブチルマロン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸、n-プロピルマロン酸、イソプロピルマロン酸、n-ブチルマロン酸、イソブチルマロン酸、シクロブチルマロン酸、シクロペンチルマロン酸、シクロヘキシルマロン酸などのジメチルエステル、ジエチルエステル、ジ-n-プロピルエステル、ジイソプロピルエステル、ジ-n-ブチルエステル、ジイソブチルエステル、ジ-tert-ブチルエステル、ジ-n-ペンチルエステル、ジ-n-ヘプチルエステル、ジ-n-オクチルエステル、ジネオペンチルエステルなどが挙げられる。また、これらの化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】上記マロン酸エステル類は、公知の方法、例えば、「実験化学講座第4版、22巻、59頁、丸善」記載の方法と同様な方法、即ち、マロン酸エステル合成により、あるいは「新実験化学講座、14巻-I、931頁及び1003頁、丸善」記載の方法と同様な方法、即ち、エステル交換反応により、製造することができる。

【0030】(d) ケイ素化合物

ケイ素化合物としては、一般式(IV)で表されるケイ素化合物を用いることができる。



【0031】上記の一般式(IV)において、X<sup>2</sup>はハロゲン原子を示し、これらの中で塩素原子及び臭素原子が好ましく、塩素原子が特に好ましい。R<sup>9</sup>は炭化水素基であって、飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状のものであってもよく、さらにはイオウ、窒素、酸素、ケイ素、リンなどのヘテロ原子を有するものであってもよいが、好ましくは炭素数1～10個の炭化水素基、特にアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、アリール基及びアラルキル基などが好ましい。R<sup>9</sup>が複数存在する場合にはそれらは互いに同じでも異なってもよい。R<sup>9</sup>の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、アリル基、ブテニル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘキセニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基、フェネチル基などが挙げられる。qは0～4の整数を示す。

【0032】上記の一般式(IV)で示されるケイ素化合物の具体例としては、四塩化ケイ素、メトキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、トリメトキシクロロシラン、エトキシトリクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、トリエトキシクロロシラン、プロボキシトリクロロシラン、ジプロボキシジクロロシラン、トリプロボキシクロロシランなどを挙げることができる。これらの中で特に四塩化ケイ素が好ましい。これらのケイ素化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、また2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0033】この所望に応じて用いられる(d)成分のケイ素化合物は、ケイ素化合物/マグネシウム化合物のモル比が、通常0.01以上、好ましくは0.10以上となる割合で用いられる。このモル比が0.01未満では触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない可能性や、生成ポリマー中の微粉量が多くなる可能性が生じる。固体触媒成分[A]の製造においては、化合物(c)に加えて、それ以外の電子供与体を用いることができる。このような電子供与体としては、後記する電子供与性化合物[C]や、アルコール類、有機酸を挙げることができる。

【0034】[B]有機アルミニウム化合物

本発明に用いられる有機アルミニウム化合物としては、アルキル基、ハロゲン原子、水素原子、アルコキシ基を有するもの、アルミノキサン及びそれらの混合物を用いることができる。具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロリド、ジイソブチルアルミニウムモノクロリド、ジオクチルアルミニウムモノクロリド等のジアルキルアルミニウムモノクロリド；エチルアルミニウムセスキクロリド等のアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミノキサン等の鎖状アルミノキサン等を挙げることができる。これらの有機アルミニウム化合物の中では、炭素数1～5個の低級アルキル基を有するトリアルキルアルミニウム、特にトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムが好ましい。また、これらの有機アルミニウム化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】有機アルミニウム化合物は、アルミニウム/チタン原子比が通常1～1000、好ましくは10～500の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。

【0036】[C]電子供与性化合物

本発明の触媒の調製には必要に応じて、電子供与性化合物が用いられる。この電子供与性化合物としては、アル

コキシ基を有する有機ケイ素化合物、窒素含有化合物、リン含有化合物、酸素含有化合物を用いることができる。このうち特にアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を用いることが好ましい。

【0037】このアルコキシ基を有する有機ケイ素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、エチルイソプロピルジメトキシシラン、プロピルイソプロピルジメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソプロピルイソブチルジメトキシシラン、ジ-*n*-ブチルジメトキシシラン、*n*-ブチルメチルジメトキシシラン、*n*-ブチルエチルジメトキシシラン、*n*-ブチルプロピルジメトキシシラン、*n*-ブチルイソプロピルジメトキシシラン、*n*-ブチルブチルジメトキシシラン、*n*-ブチルイソブチルジメトキシシラン、*n*-ブチル(3-*n*-ブチル)ジメトキシシラン、*n*-ブチルアミルジメトキシシラン、*n*-ブチルヘキシルジメトキシシラン、*n*-ブチルヘプタシルジメトキシシラン、*n*-ブチルオクチルジメトキシシラン、*n*-ブチルノニルジメトキシシラン、*n*-ブチルデシルジメトキシシラン、*n*-ブチル(3,3,3-トリフルオロメチルプロピル)ジメトキシシラン、シクロペンチル-*n*-ブチルジメトキシシラン、シクロヘキシル-*n*-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、ビス(2-メチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ビス(2,3-ジメチルシクロペンチル)ジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリメトキシシラン、ブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、*n*-ブチルトリメトキシシラン、*s*-ブチルトリメトキシシラン、アミルトリメトキシシラン、イソアミルトリメトキシシラン、シクロペンチルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、ノルボルナントリメトキシシラン、インデニルトリメトキシシラン、2-メチルシクロペンチルトリメトキシシラン、シクロペンチル(1-ブトキシ)ジメトキシシラン、イソプロピル(1-ブトキシ)ジメトキシシラン、*n*-ブチル(1-ブトキシ)ジメトキシシラン、*n*-ブチル(1-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルトリメトキシシラン、テキシルイソプロボキシジメトキシシラン、テキシル(1-ブトキシ)ジメトキシシラン、テキシルメチルジメトキシシラン、テキシルエチルジメトキシシラン、テキシルイソプロピルジメトキシシラン、テキシルシクロペンチルジメトキシシラン、テキシルミリスチルジメトキシシラン、テキシルシクロヘキシルジメトキシシラン等が挙げられる。これらの有機ケ



イ素化合物はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0038】窒素含有化合物の具体例としては、2, 6-ジイソプロピルピペリジン、2, 6-ジイソプロピル-4-メチルピペリジン、N-メチル2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの2, 6-置換ピペリジン類、2, 5-ジイソプロピルアゾリジン、N-メチル2, 2, 5, 5-テトラメチルアゾリジンなどの2, 5-置換アゾリジン類、N, N, N', N'-テトラメチルメチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルメチレンジアミンなどの置換メチレンジアミン類、1, 3-ジベンジルイミダゾリジン、1, 3-ジベンジル-2-フェニルイミダゾリジンなどの置換イミダゾリジン類等が挙げられる。

【0039】リン含有化合物の具体例としては、トリエチルホスファイト、トリn-プロピルホスファイト、トリイソプロピルホスファイト、トリn-ブチルホスファイト、トリイソブチルホスファイト、ジエチルn-ブチルホスファイト、ジエチルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類等である。酸素含有化合物の具体例としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルテトラヒドロフラン、2, 2, 6, 6-テトラエチルテトラヒドロフランなどの2, 6-置換テトラヒドロフラン類、1, 1-ジメトキシ-2, 3, 4, 5-テトラクロロシクロペンタジエン、9, 9-ジメトキシフルオレン、ジフェニルジメトキシメタンなどのジメトキシメタン誘導体等が挙げられる。

#### 【0040】2. 固体触媒成分の調製

固体触媒成分[A]の調製は、上記の(a)チタン化合物、(b)マグネシウム化合物、(c)電子供与体、及び必要に応じて(d)ケイ素化合物を接触させる。

【0041】公知の方法には、特開昭53-43094、特開昭55-135102、特開昭55-135103、特開昭56-18606記載の方法等が挙げられる。例えば、(1)マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体及び所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下に粉砕して、チタン化合物と反応させる方法、(2)還元能を有しないマグネシウム化合物の液状物と液状チタン化合物とを、電子供与体の存在下において反応させて、固体状のチタン複合体を析出させる方法、(3)前記(1)又は(2)で得られたものにチタン化合物を反応させる方法、(4)前記(1)又は(2)で得られたものに、さらに、電子供与体及びチタン化合物を反応させる方法、(5)マグネシウム化合物又はマグネシウム化合物と電子供与体との錯化合物を、電子供与体、チタン化合物及び所望に応じて用いられる粉砕助剤などの存在下で粉砕したのち、ハロゲン又はハロゲン化合物で処理する方法などによって調製することができる。

【0042】さらには、これらの方法以外の特開昭56

-166205、特開昭57-63309、特開昭57-190004、特開昭57-300407、特開昭58-47003記載の方法等によっても、前記[A]の固体触媒成分を調製することができる。

【0043】上記のチタン化合物(b)の使用量は、上記のマグネシウム化合物(a)のマグネシウム1モルに対して、通常、0.5~100モル、好ましくは、1~50モルの範囲にとよい。また、上記の電子供与体(c)の使用量は、上記のマグネシウム化合物(a)のマグネシウム1モルに対して、通常、0.01~10モル、好ましくは、0.05~1.0モルの範囲にとよい。さらに、ハロゲン化物として四塩化ケイ素を添加してもよい。

【0044】また、チタン化合物の接触を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させるとよい。以上の接触で得られた固体触媒成分は、炭化水素などの不活性溶媒で洗浄してもよい。この不活性溶媒は、上記と同じでよい。また、この固体生成物は、乾燥状態又は炭化水素などの不活性溶媒中で保存することもできる。

【0045】上記の化合物(a)~(d)の接触は、全成分を加えた後、120~150℃、好ましくは125~140℃の温度範囲にて行う。この接触温度が前記範囲外では、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されないことがある。また、接触は、通常、1分~24時間、好ましくは、10分~6時間行われる。このときの圧力は、溶媒を使用する場合はその種類、接触温度などにより、その範囲は変化するが、通常、0~5MPa(Gauge)、好ましくは0~1MPa(Gauge)の範囲にて行う。また、接触操作中は、接触の均一性及び接触効率の面から攪拌を行うことが好ましい。

【0046】この接触手順については特に問わない。例えば、各成分を炭化水素などの不活性溶媒の存在下で接触させてもよいし、予め炭化水素などの不活性溶媒で各成分を希釈して接触させてもよい。この不活性溶媒としては、例えば、n-ペンタン、イソペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素又はこれらの混合物を挙げることができる。

【0047】さらに、チタン化合物の接触を2回以上行い、触媒担体としての役割をするマグネシウム化合物に十分担持させることが好ましい。接触操作において溶媒を使用するときは、チタン化合物1モルに対して、通常、5000ミリリットル以下、好ましくは、10~1000ミリリットルの溶媒を使用する。この比が前記範囲を逸脱すると接触の均一性や接触効率が悪化することがある。

【0048】以上の接触で得られた固体触媒成分は、100~150℃、好ましくは120~140℃の温度にて不活性溶媒で洗浄する。この洗浄温度が上記範囲外で



は、触媒活性や立体規則性の向上効果が十分に発揮されない。この不活性溶媒としては、例えば、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、テトラクロロエタン、クロロフルオロ炭素類などのハロゲン化炭化水素又はこれらの混合物を挙げることができる。これらのなかでは、脂肪族炭化水素が好ましく使用される。

【0049】洗浄方法としては、特に制限はないが、デカンテーション、汙過などの方式が好ましい。不活性溶媒の使用量、洗浄時間、洗浄回数についても特に制限はないが、マグネシウム化合物1モルに対して、通常、100～100000ミリリットル、好ましくは、1000～50000ミリリットルの溶媒を使用し、通常、1分～24時間、好ましくは、10分～6時間行われる。この比が前記範囲を逸脱すると洗浄が不完全になることがある。

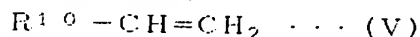
【0050】このときの圧力は、溶媒の種類、洗浄温度などにより、その範囲は変化するが、通常、0～5MPa (Gauge)、好ましくは、0～1MPa (Gauge) の範囲にて行う。また、洗浄操作中は、洗浄の均一性及び洗浄効率の面から攪拌を行うことが好ましい。尚、得られた固体触媒成分は、乾燥状態又は炭化水素などの不活性溶媒中で保存することもできる。

### 【0051】3. 重合

本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法は、前記の固体触媒成分を用いた触媒の存在下、エチレンとプロピレンとを共重合させる方法である。

【0052】触媒の成分の使用量については、特に制限はないが、固体触媒成分[A]は、チタン原子に換算して、反応容積1リットル当たり、通常0.0005～1ミリモルの範囲になるような量が用いられ、有機アルミニウム化合物[B]は、アルミニウム/チタン原子比が通常1～1000、好ましくは10～500の範囲になるような量が用いられる。この原子比が前記範囲を逸脱すると触媒活性が不十分となることがある。また、有機ケイ素化合物などの電子供与性化合物[C]は、電子供与性化合物[C]/有機アルミニウム化合物[B]のモル比が、通常0.001～5.0、好ましくは0.01～1.0の範囲になるような量が用いられる。このモル比が前記範囲を逸脱すると十分な触媒活性が得られないことがある。

【0053】さらに、重合時の触媒は予め $\alpha$ -オレフィンで予備重合を行ったものを用いてもよい。 $\alpha$ -オレフィン是一般式(V)



で表される $\alpha$ -オレフィンが好ましい。上記の一般式(V)において、 $R^{10}$ は水素原子又は炭化水素基であって、炭化水素基では飽和基や不飽和基であってもよいし、直鎖状のものや分枝鎖を有するもの、あるいは環状

のものであってもよい。

【0054】具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ビニルシクロヘキサン等を挙げることができる。これらのオレフィン1種用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0055】前記オレフィンの中で、特にエチレン、プロピレンが好適である。また、ブタジエンなどのジエン類、その他各種オレフィン類も用いることができる。本発明におけるプロピレン-エチレンランダム共重合においては、所望に応じ、先ずオレフィンの予備重合を行ったのち、本重合を行ってもよい。この場合、固体触媒成分[A]、有機アルミニウム化合物[B]及び電子供与性化合物[C]を、それぞれ所定の割合で混合してなる触媒の存在下に、オレフィンを通常1～100℃の範囲の温度において、常圧ないし5MPa (Gauge) 程度の圧力で重合させればよい。重合時間は1分～10時間、好ましくは10分～5時間である。

【0056】予備重合量は、固体触媒成分に対して通常、0.1～1000重量%、好ましくは1.0～500重量%、より好ましくは、1.0～200重量%重合させればよい。予備重合量が上記範囲より大きくなると十分な触媒活性が得られないことがあり、小さくなると微粉が多くなることがある。次いで[B]、[C]成分と予備重合生成物との存在下に、プロピレン-エチレンランダム共重合をさせる。

【0057】本発明においては、エチレンとプロピレン以外に必要に応じて少量の $\alpha$ -オレフィンを用いてもよい。 $\alpha$ -オレフィンとしては前記の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。さらに、ブタジエンなどのジエン類、その他各種のオレフィン類も必要に応じて用いることができる。本発明のオレフィン重合体の製造方法における重合形式については特に制限はない。さらに、重合方式としては回分式重合や連続重合のどちらであってもよく、また異なる条件での2段階重合や多段階重合も適用可能である。

【0058】重合条件としては、その重合圧は、特に制限はなく、通常、大気圧～8MPa (Gauge)、好ましくは0.2～5MPa (Gauge)、重合温度は、通常、0～200℃、好ましくは、30～100℃の範囲で適宜選ばれる。重合時間は原料のエチレンとプロピレンの割合や重合温度によって左右され一概に定めることができないが、通常、5分～20時間、好ましくは、10分～10時間程度である。分子量は、連鎖移動剤の添加、好ましくは水素の添加を行うことで調節することができる。また、窒素等の不活性ガスを存在させてもよい。また、エチレン分圧は共重合体中のエチレン単位含有量が所望の値になるように、エチレン供給量によって調製する。

【0059】また、本発明における触媒成分としては、[A]、[B]及び[C]成分を所定の割合で混合し、接触させたのち、ただちにエチレンとプロピレンを導入して重合をおこなってもよいし、接触後、0.2～3時間程度熟成させたのち、エチレンとプロピレンを導入して重合を行ってもよい。さらに、これらの触媒成分は不活性溶媒やプロピレンなどに懸濁して供給することができる。

【0060】本発明においては、重合後の後処理は常法により行うことができる。即ち、気相重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマー粉体に、その中に含まれるオレフィンなどを除くために、窒素気流などを通過させてもよいし、また、所望に応じて押出機によりペレット化してもよく、その際、触媒を完全に失活させるために、少量の水、アルコールなどを添加することもできる。また、バルク重合法においては、重合後、重合器から導出されるポリマーから完全にモノマーを分離したのち、ペレット化することができる。

【0061】4. プロピレン-エチレンランダム共重合体

本発明のプロピレン-エチレンランダム共重合体は前記の製造方法により得られる重合体である。<sup>13</sup>C-NMRより求めたエチレン含有量は、通常0.1～10.0重量%、好ましくは0.5～7.0重量%である。この範囲より高いと昇温分別法における0℃可溶部量が増加し、ブロッキング性が悪化することがある。低いとヒートシール温度が下がらない傾向を示す。

【0062】また、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した分子量分布(Mw/Mn)は、通常3.5～5.0、好ましくは3.5～4.5であり、これより広くなるとブロッキング性が悪化し、狭くなると成形性が悪化する場合がある。さらに、通常JIS-K7210に準拠し、230℃、2.16kgにて測定したメルトフローレート(MFR)は、0.01～1000g/10分、好ましくは0.1～500g/10分、さらに好ましくは1～100g/10分である。MFRがこの範囲より大きくなると衝撃性が低下し、小さくなると成形が困難になる。重合活性は、350kg/g-Ti以上であることが好ましく、500kg/g-Ti以上であることがより好ましく、700kg/g-Ti以上であることが特に好ましい。

【0063】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例により制限されるものではない。最初に、本発明における物性の評価方法について説明する。

【0064】(1) [η]の測定

(株) 離合社のVMR-053型自動粘度計を用い、テトラリン溶媒中135℃において測定した。

(2) Mw/Mnの測定

以下の装置及び条件で測定した。

GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)測定装置

カラム : 昭和電工社製 Shodex UT806L

赤外検出器 : 液体クロマトグラム用IR検出器

赤外検出フローセル : KBrセル(光路長1mm)

測定条件

溶媒 : o-ジクロロベンゼン

測定温度 : 135℃

流速 : 1.0ミリリットル/分

試料濃度 : 2ミリグラム/ミリリットル

注入量 : 200μリットル

赤外吸収波長 : 3.42μm

【0065】(3) 昇温分別法における0℃可溶成分量および溶出曲線ピーク温度

重合により得られたポリプロピレンについて、昇温遊離分離法により求めた。試料調製は、常温でo-ジクロロベンゼン10ml中にポリマー75mgを秤量し、135～150℃で1hr攪拌し溶解させる。カラム内に試料溶液を135℃の条件下で0.5ml注入後、10℃/hrで0℃まで徐冷してポリマーを充填剤表面に結晶化させる。その際結晶化せずに残ったポリマーの量を0℃可溶成分量とした。

【0066】(4) <sup>13</sup>C-NMRによるエチレン含有量の測定

エチレン単位含有量は、下記の方法により求めた。即ち、試料について下記に示す<sup>13</sup>C-NMRの測定を行い、そのスペクトルにおける35～21ppm〔テトラメチルシラン(TMS)化学シフト基準〕領域の7本のピーク強度から、エチレン(E)、プロピレン(P)のtriad連鎖分率(モル%)を次式により計算した。

【0067】 $f_{EEP} = [K(T_{\delta\delta})/T] \times 100$

$f_{PPE} = [K(T_{\beta\delta})/T] \times 100$

$f_{EEE} = [K(S_{\gamma\delta})/4T + K(S_{\delta\delta})/2T] \times 100$

$f_{PPP} = [K(T_{\beta\beta})/T] \times 100$

$f_{PEE} = [K(S_{\beta\gamma})/T] \times 100$

$f_{PEP} = [K(S_{\beta\beta})/T] \times 100$

ただし、 $T = K(T_{\delta\delta}) + K(T_{\beta\delta}) + K(S_{\gamma\delta})/4T + K(S_{\delta\delta})/2 + K(T_{\beta\beta}) + K(S_{\beta\gamma}) + K(S_{\beta\beta})$ を示す。又、ここで例えば、 $f_{EPE}$ はEPE triad連鎖分率(モル%)を、 $K(T_{\delta\delta})$ は $T_{\delta\delta}$ 炭素に帰属されるピークの積分強度を示す。

【0068】次に、エチレン単位含有量(重量%)は上記triad連鎖分率を用いて次式により計算した。

エチレン単位含有量(重量%) =  $28 \{ 3f_{EEE} + 2(f_{PEE} + f_{EPE}) + f_{PPE} + f_{PEP} \} \times 10$

$$0/[2S(3f_{EEE}+2(f_{FEE}+f_{EFE})+f_{FPE}+f_{FEP})+42[3f_{PPP}+2(f_{PPE}+f_{PEP})+f_{EFE}+f_{PEE}]]$$

【0069】 $^{13}\text{C}$ -NMR測定>NMR試料管に試料220mgを採取し、これに1, 2, 4-トリクロロベンゼン/重ベンゼン混合溶媒(容量比90/10)3ミリリットルを加えたのち、キャップをして130℃で均一に溶解後、次に示す測定条件にて $^{13}\text{C}$ -NMR測定を行った。

【0070】

装置 : 日本電子(株)製JNM-EX400  
パルス幅 :  $9\mu\text{S}$  ( $45^\circ$ )  
パルス繰り返し時間 : 4秒  
スペクトル幅 : 20000Hz  
測定温度 : 130℃  
積算回数 : 1000~10000回

【0071】実施例1

(1) 固体触媒成分の調製

内容積約6リットルの攪拌器付ガラス製反応器を窒素ガスで十分に置換したのち、エタノール約2430g、金属マグネシウム160g及びヨウ素16gを投入し、かきまぜながら還流条件下で系内から水素ガスの発生がなくなるまで加熱下で反応させ、固体状マグネシウム化合物(ジエトキシマグネシウム)を得た。

【0072】次に、窒素で置換した内容積5リットルの攪拌器付三口フラスコにジエトキシマグネシウム16gを投入する。さらに脱水処理したオクタンを80ミリリットル加えた。40℃に加熱し、四塩化ケイ素2.4ミリリットルを加え、20分間攪拌し、n-ブチルマロン酸ジエチルを2.7ミリリットル加えた。溶液を80℃まで昇温し、引き続き四塩化チタンを滴下ロートを用いて77ミリリットル滴下した。内温を125℃として2時間接触させた。

【0073】その後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。100ミリリットルの脱水オクタンを加え、攪拌しながら125℃まで昇温し、1分間保持した後、攪拌を停止して固体を沈降させ、上澄みを抜き出した。この洗浄操作を7回繰り返した。さらに四塩化チタンを122ミリリットル加え、内温を125℃とし、2時間接触させた。その後、125℃の脱水オクタンによる洗浄を6回繰り返して、固体触媒成分を得た。

【0074】(2) 重合方法

内容積1リットルの攪拌器付きステンレス製オートクレーブを充分乾燥し、窒素置換の後、内部に脱水処理したヘプタン380mlを加え、攪拌しながら80℃に昇温した。プロピレン、エチレン、水素を流量比(1/min)で9.90:0.10:0.814になるように調製して系内に導入しながら、同時に系外に排出し系内の圧力が0.4MPa(Gauge)に保たれるようにし

た。触媒供給管を充分窒素置換した後、脱水処理したヘプタン20ml、トリエチルアルミニウム0.6mmol、ジシクロペンチルジメトキシシラン(DCPDMS)0.075mmol、上記の重合触媒成分をTi原子当たりとして0.0015mmolになるように加え、窒素で系内に圧入した。温度80℃、系内の圧力を0.4MPa(Gauge)に保ちながら1時間重合した。メタノールで反応を停止後、内容物をメタノール中に取り出し、真空乾燥し、プロピレン-エチレン共重合体を得た。得られた結果を表1に示す。

【0075】実施例2

プロピレン流量を9.83(1/min)、エチレン流量を0.17(1/min)、水素流量を0.720(1/min)に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0076】実施例3

プロピレン流量を9.69(1/min)、エチレン流量を0.31(1/min)、水素流量を0.810(1/min)に変えたこと以外は実施例1と同様に行った。

【0077】実施例4

固体触媒成分調製時に用いる電子供与体をn-ブチルマロン酸ジエチルからジメチルマロン酸ジブチルに変えた以外は実施例1と同様に行った。

【0078】実施例5

用いる触媒を実施例4で調製したものに変えた以外は実施例2と同様に行った。

【0079】実施例6

固体触媒成分調製時に用いる電子供与体をn-ブチルマロン酸ジエチルからシクロペンチルマロン酸ジブチルに変えた以外は実施例1と同様に行った。

【0080】実施例7

用いる触媒を実施例6で調製したものに変えた以外は実施例2と同様に行った。

【0081】実施例8

(1) 固体触媒成分の調製

窒素で置換した内容積500mlの攪拌器付三口フラスコに塩化マグネシウム(無水物)13.3g、デカン70ml及び2-エチルヘキシルアルコール65.5ml(0.42mol)を投入、130℃で2時間加熱反応を行い均一溶液とした。その後、この溶液に無水フタル酸3.12gを添加し、130℃にてさらに1時間攪拌混合を行い、無水フタル酸を上記の均一溶液に溶解させた。

【0082】このようにして得られた均一溶液を室温まで冷却した後、-20℃に保持された四塩化チタン373ml中に1時間にわたって全量滴下した。滴下後、得られた均一溶液の温度を4時間かけて110℃に昇温し、110℃に達したところでn-ブチルマロン酸ジエチル3.4mlを添加し、その後110℃に保ちながら

2時間撈拌した。

【0083】2時間の反応終了後熱時濾過にて固体部を採取し、この固体部を275mlの四塩化チタンにて再懸濁させた後、再び110℃で2時間、加熱反応を行った。反応終了後、再び熱濾過にて固体部を採取し、110℃のデカン及びヘキサンを用いて洗浄した。この洗浄を、洗浄液中にチタン化合物が検出されなくなるまで行い、固体触媒成分を得た。

## (2) 重合方法

実施例1と同様の重合方法で行った。結果を表1に示す。

### 【0084】実施例9

#### (1) 予備重合

窒素置換した内容積1リットルの撈拌器付三つ口フラスコに実施例1で用いた固体触媒48gを投入した。さらに脱水処理したヘブタン400mlを加えた。10℃に加熱し、トリエチルアルミニウム2.7mlとジシクロベンチルジメトキシシラン2.0mlを加えた。これにプロピレンガスを常温で流通させ4時間反応させた。そ

の後、脱水ヘブタンを用いて固体成分を充分洗浄し、予備重合量41%の予備重合触媒を得た。

#### (2) 重合

実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

#### 【0085】比較例1

固体触媒成分調製時に用いる電子供与体をn-ブチルマロン酸ジエチルからジイソブチルマロン酸ジエチルに変えたこと以外は実施例1と同様にして、固体触媒成分の調製を行った。次に、表1に示す条件で重合を行った。結果を表1に示す。

#### 【0086】比較例2

固体触媒成分調製時に用いる電子供与体をn-ブチルマロン酸ジエチルからジイソブチルマロン酸ジエチルに変えたこと以外は実施例8と同様にして、固体触媒成分の調製を行った。次に、表1に示す条件で重合を行った。結果を表1に示す。

#### 【0087】

#### 【表1】

固体触媒成分	電子供与体		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	比較例1	比較例2
			com.A	com.A	com.A	com.B	com.B	com.C	com.C	com.A	com.A	com.D	com.D
	反応温度	℃	125	125	125	125	125	125	125	110	125	125	110
	洗浄温度	℃	125	125	125	125	125	125	125	110	125	125	110
重合条件	重合時間	分	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
	重合温度	℃	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	プロピレン流量	l/min.	9.90	9.83	9.89	9.90	9.83	9.90	9.83	9.90	9.90	9.78	9.78
	エチレン流量	l/min.	0.10	0.17	0.31	0.10	0.17	0.10	0.17	0.10	0.10	0.22	0.22
	水素流量	l/min.	0.814	0.720	0.810	0.814	0.720	0.814	0.720	0.814	0.814	0.090	0.090
	全圧	MPa	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	触媒	mmol	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015	0.0015
	TEA	mmol	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	ケイ素化合物	種類	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP	DCP
	ケイ素化合物	mmol	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075	0.075
重合結果	重合活性	kg/g-Ti	480	740	1160	520	790	500	770	370	390	320	260
	エチレン含有量	NMR	1.2	2.6	4.4	1.1	2.2	1.2	2.3	1.2	1.2	1.6	1.7
	[η]	dl/g	1.68	1.71	1.61	1.69	1.76	1.76	1.76	1.70	1.71	1.60	1.61
	Mw/Mn		4.42	4.58	4.38	4.38	4.81	4.38	4.63	4.47	4.41	4.48	4.42
	0℃可溶成分量	wt%	0.80	0.92	1.44	0.79	0.89	0.80	0.90	0.81	0.82	1.10	1.20

com.A ブチルマロン酸ジエチル  
com.B ジメチルマロン酸ジブチル  
com.C シクロベンチルマロン酸ジブチル  
com.D ジイソブチルマロン酸ジエチル  
DCP ジシクロベンチルジメトキシシラン  
TEA トリエチルアルミニウム

【0088】上記表から、実施例1～9は、比較例1、2に比べ、重合活性が高くなっていることがわかる。また、0℃可溶成分量は、非結晶性のポリマーであり、プロピレン-エチレンランダム共重合体中のエチレン含有量の増加に伴い増加するが、実施例2、5、7と比較例1、2を比較すると、前者の方がエチレン含有量が多いにもかかわらず、0℃可溶成分量が少なくなっている。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明によれば、エチレンの含有量が高く低分子量非晶成分が少ないプロピレン-エチレンランダム共重合体及びその効率的な製造方法を提供できる。

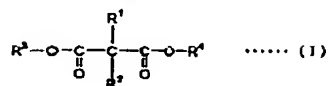
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒及びプロピレン-エチレンランダム共重合体の製造方法を示す模式図である。

【図1】

## 【A】固体触媒成分

- (a) Mg化合物  
 (b) Ti化合物  
 (c) 電子供与体  
 (マロン酸ジエステル化合物)



〔一般式(1)中、R<sup>1</sup>は炭素数1～20の直鎖状、分枝状又は環状のアルキル基であり、R<sup>2</sup>はH又は炭素数1～2のアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は互いに結合して環を形成してもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、同一又は異なってもよく、炭素数1～20の直鎖状又は分枝状のアルキル基である。〕

- (d) ケイ素化合物

## 【B】有機Al化合物

## 【C】電子供与性化合物

プロピレン-エチレンランダム共重合体

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J028 AA01 AB01 AC06 BC05A  
 BC06A BC07A BC15B BC16B  
 BC19B BC24B BC25B CB42A  
 CB43A CB54A CB91C CB92C  
 CB93A EB02 EB04 EC02  
 FA02 GA12 GA21  
 4J100 AA02Q AA03P CA04 CA11  
 DA04 DA09 DA39 DA41 DA42  
 DA44 DA52 DA62 FA09 FA19  
 JA58